

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260436

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
C04B 35/495
C04B 35/50
H01M 4/88
H01M 8/12

(21)Application number : 11-063440

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : MATSUZAKI YOSHIO
OGASAWARA KEI

(54) FILM SUPPORT SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL HAVING LOW TEMPERATURE ACTIVE ELECTRODE AND MANUFACTURE OF AIR ELECTRODE USED FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve performance at a low temperature by constructing an air electrode of particles with a specific mean grain size and a specific composition and particles surrounding these particles and having a specific mean grain size and a Ce- including composition and specifying porosity within a specific range.

SOLUTION: This fuel cell uses a fuel electrode as a base board and comprises a single cell constructed of an electrolyte layer formed on the base board and an air electrode film formed on the electrolyte layer. The air electrode consists of particles having a means grain size of 1-10 μm and a composition of $(\text{A}1-\text{xBx})(\text{C}1-\text{yDy})\text{O}(3+\delta)$ and particles surrounding these particles and having a mean grain size of 0.1-2 μm and a composition of $\text{Ce}1-\text{xExO}(2-\delta)$, and its porosity ranges 20-50%, while 0.5-50 wt.% of $\text{Ce}1-\text{xExO}(2-\delta)$. In this case, A represents La, Y, Sm and the like, B represents Sr, Ba and the like, C represents Mn, Co and the like, while $0 \leq x \leq 0.50$, $0 \leq y \leq 0.50$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260436

(P2000-260436A)

(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	T 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/50	5 H 0 1 8
35/50		H 0 1 M 4/88	T 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/88		8/12	
8/12		C 0 4 B 35/00	J
		審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平11-63440

(22)出願日 平成11年3月10日(1999.3.10)

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 松崎 良雄

東京都荒川区南千住3-28-70-901

(72)発明者 小笠原 慶

東京都目黒区中目黒4-13-21、A-308

(74)代理人 100077827

弁理士 鈴木 弘男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温活性電極を有する支持膜式固体電解質型燃料電池および該燃料電池に使用する空気極の作製方法

(57)【要約】

【課題】 空気極材料を低温活性の高い材料に変更することにより低温作動の場合に性能が向上する支持膜式固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 空気極が、平均粒径が1~10 μ mの範囲にあり、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{(3+\delta)}$ の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が0.1~2 μ mの範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ の組成を有する粒子とからなり、気孔率が20~50%の範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ が0.5~50wt%の範囲で含まれ、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ となるようにした。

空気極

電解質

燃料極

【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料極を基板とし、該燃料極の上に成膜された電解質層と、該電解質層の上に成膜された空気極とからなる単電池を包含する支持膜式固体電解質型燃料電池において、

前記空気極が、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(3+\delta)}$ の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の組成を有する粒子とからなり、気孔率が $20 \sim 50\%$ の範囲にあり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ が $0.5 \sim 50 \text{wt}\%$ の範囲で含まれ、

ここで、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】AがLaであり、BがSrであり、CがMnであり、EがSmまたはGdである、ことを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の出発原料がCeとEの金属有機化合物であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項8】前記金属有機化合物がオクチル酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトネート錯体のいずれか1つ又は2つ以上の組合せであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項9】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項10】AがCa、BがCe、CがMn、EがS

10

20

30

40

50

mまたはGdであり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項11】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項12】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項13】燃料極を基板とし、該燃料極の上に成膜された電解質層と、該電解質層の上に成膜された空気極とからなる単電池を包含する支持膜式固体電解質型燃料電池において、

前記空気極の作製方法が、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(3+\delta)}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これにEおよびCeの金属有機化合物の溶液を加えてスラリーとし、このスラリーの中でEおよびCeの加水分解を行い、さらに重縮合反応を進行させた後、電解質上に塗布し、熱を加えて、熱分解反応を行い、さらに高温で焼成することによって、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(3+\delta)}$ 粒子と $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、 $Ce_{1-x} E_x O_{(2-\delta)}$ が $0.5 \sim 50 \text{wt}\%$ の範囲で含まれ、

ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低温活性電極を有する支持膜式固体電解質型燃料電池および該燃料電池に使用する空気極の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、例えば空気と水素をそれぞれ、酸化剤ガスおよび燃料ガスとして、燃料が本来持っている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池が、省資源、環境保護の観点から注目されており、特に固体電解質型燃料電池は発電効率が高く、廃熱を有効に利用できるなど多くの利点を有するため研究、開発が

進んでいる。固体電解質型燃料電池は大きく分けて、自立膜式と支持膜式とに分類される。支持膜式は電極板に電解質層を成膜し、電極板に強度を持たせる構造である。支持膜式固体電解質型燃料電池は、Ni/YSZサーメットの燃料極を基板とし、この基板にイットリアなどをドーピングしたジルコニア焼結体(YSZ)からなる厚み20 μ m程度の電解質層を成膜し、この電解質層の上に空気極を成膜してなる単電池より構成され、この単電池の各電極面にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスを接触させることにより起電力を発生するようにしたものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】自立膜式固体電解質型燃料電池は電解質厚みが100 μ m程度と厚いため、電解質の内部抵抗を小さくして十分な発電特性を得るためには、電池作動温度を900~1000 $^{\circ}$ C程度まで上げる必要がある。そのような高温では、構成材料の長期安定性に悪影響を及ぼす。

【0004】支持膜式固体電解質型燃料電池は電解質厚みを薄くできるため、電池の作動温度を低下させることができる。

【0005】従来、高温作動の固体電解質型燃料電池の空気極材料として、(La, Sr)MnO₃(LSMと称している)系材料が用いられてきた。LSMは高温では優れた特性を有するが、作動温度の低下に伴って吸着酸素の表面拡散が遅くなり分極が増大する欠点を有する。この問題を解決するために、低温で優れた特性を有する空気極およびその作製方法を発見し、既に出願されている(出願番号 特願平10-16014)。しかし、この出願の発明は空気極の性能のみを評価したものであり、実際の単電池における評価は行われていない。その理由は上述のとおり、自立膜式固体電解質型燃料電池は電解質厚みが100 μ m程度と厚いため低温作動が不可能であるからである。

【0006】本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、空気極材料を低温活性の高い材料に変更することにより低温作動の場合に性能が向上する支持膜式固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明は、燃料極を基板とし、該燃料極の上に成膜された電解質層と、該電解質層の上に成膜された空気極とからなる単電池を包含する支持膜式固体電解質型燃料電池において、前記空気極が、平均粒径が1~10 μ mの範囲にあり、(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O(3+ δ)の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が0.1~2 μ mの範囲にあり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の組成を有する粒子とからなり、気孔率が20~50%の範囲にあり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)が0.5~50wt%の範囲で含まれ、ここで、AはLa、Y、S

m、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である、ことを特徴とする。

【0008】また、本発明は、AがLaであり、BがSrであり、CがMnであり、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0009】また、本発明は、AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0010】また、本発明は、AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0011】また、本発明は、AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0012】また、本発明は、AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0013】また、本発明は、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の出発原料がCeとEの金属有機化合物であることを特徴とする。

【0014】また、本発明は、前記金属有機化合物がオクチル酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトネート錯体のいずれか1つ又は2つ以上の組合せであることを特徴とする。

【0015】また、本発明は、AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0016】また、本発明は、AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0017】また、本発明は、AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0018】また、本発明は、AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}Er_xO(2- δ)の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0019】また、本発明は、燃料極を基板とし、該燃料極の上に成膜された電解質層と、該電解質層の上に成膜された空気極とからなる単電池を包含する支持膜式固体電解質型燃料電池において、前記空気極の作製方法が、(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O(3+ δ)の組成を有する酸化物の粉体と、これにEおよびCeの金属有機化合

物の溶液を加えてスラリーとし、このスラリーの中でEおよびCeの加水分解を行い、さらに重縮合反応を進行させた後、電解質上に塗布し、熱を加えて、熱分解反応を行い、さらに高温で焼成することによって、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{(3+\delta)}$ 粒子と $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、 $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ が0.5～50wt%の範囲で含まれ、ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】図1は本発明による支持膜式固体電解質型燃料電池の単電池の斜視図である。

【0021】支持膜式固体電解質型燃料電池は、Ni/YSZサーメットの燃料極5を基板とし、この基板にイットリアなどをドーパしたジルコニア焼結体(YSZ)からなる厚み20 μ m程度の電解質層4を成膜し、この電解質層4の上に空気極6を成膜してなる単電池7より構成され、この単電池の各電極面にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスを接触させることにより起電力を発生するようにしたものである。本発明は、空気極材料を特許請求の範囲に記載されている低温活性の高い材料に変更することにより低温作動の場合に性能が向上する支持膜式固体電解質型燃料電池を提供するものである。次の実施例に示すような材料で空気極を製作し、この空気極を使用して低温活性電極を有する支持膜式固体電解質型燃料電池を作製し、その性能について実験を行った。

【0022】

【実施例】1 実験の目的

支持膜式固体電解質型燃料電池は電解質の薄膜化が可能であり、これにより燃料電池の高出力密度化、作動温度の低下が期待される。特に、燃料電池の低温作動化は、各構成部材の耐久性、信頼性の向上や、材料選択上の制限の緩和が図られるなど、メリットが大きい。本実験では、簡便で安価な湿式成膜法および共結晶法により多孔質電極基板上に緻密な電解質薄膜を形成することにより支持膜式固体電解質型燃料電池を作製し、その発電特性を調べた。

2 実験の方法

図2は本発明による支持膜式固体電解質型燃料電池の作製方法を示す図である。

【0023】基板を燃料極とした。NiO粉末およびイットリア安定化ジルコニア粉末(YSZ)を重量比6

0:40で混合し、さらに造孔材としてグラファイト粉末を添加した。これをスプレードライ法により造粒し、得られた造粒粉をプレス成形し、900℃で熱処理して仮焼基板を得た。電解質は上記YSZを用いた。これをエタノール中に分散し、ボールミルで粉碎してYSZの高分散ゾルを調製した。同ゾル中に仮焼基板をディッピングして乾燥し、基板表面に電解質粒子の層を形成した。電解質膜厚はディッピングの回数により調整した。これを1400℃にて焼成し、電解質と燃料極の2層膜を得た。次に、電解質上に空気極である $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM)または $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (PSM-SDC)をスクリーン印刷して焼き付け、支持膜式固体電解質型燃料電池の単電池を作製した。電池サイズは5cm角とし、空気極面積は4cm²とした。得られた単電池を用いて発電試験を行った。試験温度は750℃とし、燃料はH₂、酸化剤には空気を用いた。

3 実験の結果

図3は本発明による支持膜式固体電解質型燃料電池の断面の顕微鏡写真である。

【0024】支持膜式単電池の断面の顕微鏡写真によれば、電解質層は非常に緻密でありクラックやピンホールは観察されなかった。また、電解質層と多孔質基板との接合性も良好であり、発電試験後も膜の剥離や割れは起こらなかった。

【0025】図4は本発明の支持膜式固体電解質型燃料電池の単電池の発電特性を示すグラフであり、縦軸に電池電圧(V)を示し、横軸に電流密度(A/cm²)を示す。これによると、 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (PSM-SDC)空気極を用いたセルは、 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM)空気極を用いたセルに比べ、高電流密度まで電圧降下が見られず、優れた特性を示していることが分かる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、燃料極を基板とし、燃料極の上に成膜された電解質層と、電解質層の上に成膜された空気極とからなる単電池を包含する支持膜式固体電解質型燃料電池において、空気極が、平均粒径が1～10 μ mの範囲にあり、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{(3+\delta)}$ の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が0.1～2 μ mの範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ の組成を有する粒子とからなり、気孔率が20～50%の範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ が0.5～50wt%の範囲で含まれ、ここで、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、

Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ としたので、次のような優れた効果が得られる。

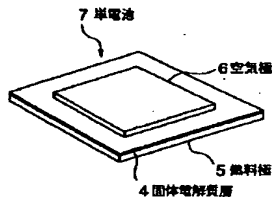
(1) 空気極構造は顕微鏡写真によれば、 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ のMn系材料の周囲を $1 \mu\text{m}$ 程度のCeO₂系材料が取り囲んでいることが判明した。

(2) この空気極は低温においても分極が小さく、且つ長期安定性の高い性質を有する。

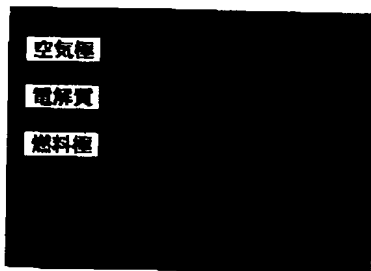
(3) したがって、低温で電池性能の良い固体電解質型燃料電池が得られるようになった

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



- 10 4 固体電解質層
5 燃料極
6 空気極
7 単電池

【図1】本発明による支持膜式固体電解質型燃料電池の単電池の斜視図である。

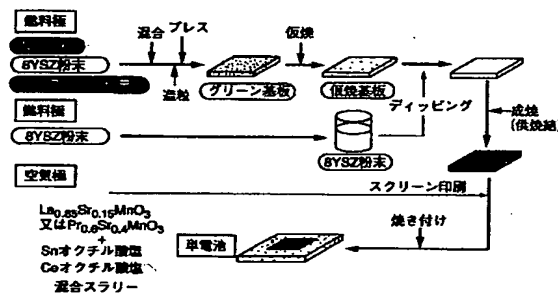
【図2】本発明による支持膜式固体電解質型燃料電池の作製方法を示す図である。

【図3】本発明による支持膜式単電池の断面の顕微鏡写真である。

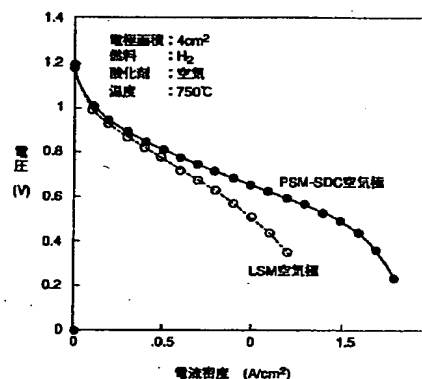
【図4】本発明の支持膜式固体電解質型燃料電池の単電池の発電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

【図2】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10
AA11 AA12 AA13 AA17 AA22
AA25 AA27 AA28 AA29 AA36
BA03 CA05 GA05 GA08
5H018 AA06 AS03 BB01 BB08 BB12
BB16 CC06 DD08 EE02 EE13
EE16 HH01 HH04 HH05
5H026 AA06 CX04 EE02 EE13